

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-226112

(P2001-226112A)

(43)公開日 平成13年 8月21日 (2001. 8. 21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 B 33/113		C 0 1 B 33/113	A 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/14		C 0 4 B 35/14	4 G 0 7 2
H 0 1 M 4/48		H 0 1 M 4/48	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-36437(P2000-36437)

(22)出願日 平成12年 2月15日 (2000. 2. 15)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 福岡 宏文

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 上野 進

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高活性な酸化珪素粉末及び製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 平均粒子径0.1~1000 $\mu$ m、BET比表面積5~300m<sup>2</sup>/g、嵩密度0.5g/cm<sup>3</sup>以上の高活性な酸化珪素粉末。

【効果】 本発明の酸化珪素粉末は、高活性であり、かつハンドリング性、充填性に優れているため、他の元素と反応が容易であり、しかも工業的規模の生産にも十分耐えられるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 $0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高活性な酸化珪素粉末。

【請求項2】 一般式 $\text{SiO}_x$ で表される酸化珪素粉末であり、 $x$ の範囲が $0.9 \leq x \leq 1.8$ である請求項1記載の高活性な酸化珪素粉末。

【請求項3】 金属不純物の合計量が $1000 \text{ppm}$ 以下である請求項1又は2記載の高活性な酸化珪素粉末。

【請求項4】 X線回折測定において、明瞭な回折線を有しない請求項1、2又は3記載の高活性な酸化珪素粉末。

【請求項5】 二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を不活性ガスもしくは減圧下に $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱して酸化珪素ガスを発生させ、該酸化珪素ガスを冷却した基体表面に析出させて酸化珪素粉末を製造するに際し、基体表面の温度を $200 \sim 400^\circ\text{C}$ とすることを特徴とする高活性な酸化珪素粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス製造用原料、有機珪素化合物製造用原料及びリチウムイオン二次電池負極活物質などとして使用される高活性な酸化珪素粉末及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化珪素は公知の物質であり、化学的に活性であることを活用して工業的に有用なアルキルハロシラン合成 (Gary N. Bokerman et al, USP5051247)、更には直接シロキサン合成の試み (Peter L. Timms and William N. Rowlands, EPA0406000A2) が行われており、低温でマグネシウムと反応させ珪化マグネシウムが得られたとの報告もある (Fuglein, E; Schubert, U, Chem. Mater. 1999, 11, 865-866)。また、リチウムイオン二次電池負極活物質として $\text{SiO}_x$ を用いることでリチウムイオンの吸蔵放出が容易となる (特開平9-7638号公報) との報告もあり、近年リチウムイオン二次電池負極活物質としての用途の拡大も期待されている。また、従来提案されている酸化珪素粉末としては、活性を高めることを目的とし、微細なものが一般的で、例えば特公昭59-50601号公報には、少なくとも表面が窒化、炭化又は酸化した粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下のアモルファス状 $\text{SiO}$ の超微粉の記載があり、特公平4-81524号公報には $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微細アモルファス状の $\text{SiO}$ 粉末を製造する方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記超微粉の $\text{SiO}$ 粉末は、各種反応を行う上では高活性であ

り、有利であるが、粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下と微粉であるため、ハンドリング性、充填性に劣るといった問題があった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、上記用途に有用に用いることができる高活性な酸化珪素粉末及び製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、酸化珪素粉末の平均粒子径、比表面積及び嵩密度が特定範囲にある場合に、上記超微粉 $\text{SiO}$ 並に高活性であり、かつハンドリング性、充填性の改善が可能になることを見出し、本発明を完成した。加えて、本発明は、上記特定範囲の物性の酸化珪素粉末を製造する条件を確立したものである。

【0006】従って、本発明は、平均粒子径 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 $0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高活性な酸化珪素粉末を提供する。

【0007】また、本発明は、二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を不活性ガスもしくは減圧下に $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱して酸化珪素ガスを発生させ、該酸化珪素ガスを冷却した基体表面に析出させて酸化珪素粉末を製造するに際し、基体表面の温度を $200 \sim 400^\circ\text{C}$ とすることを特徴とする高活性な酸化珪素粉末の製造方法を提供する。

【0008】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明における酸化珪素粉末は、平均粒子径が $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、ふわふわの状態となり、ハンドリング性、充填性が低下する。逆に、平均粒子径が $1000 \mu\text{m}$ より大きいと、ハンドリング性は良好であるが、充填性に劣る。次に、本発明の酸化珪素粉末は、BET比表面積が $5 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が $5 \text{m}^2/\text{g}$ 未満では、表面活性が低下し、他元素との反応性に劣る。逆に、BET比表面積が $300 \text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、表面酸化による二酸化珪素含有量の割合が大きくなりすぎて、酸化珪素の純度が低下してしまい、結果として反応性が低下する。また、本発明の酸化珪素粉末は、嵩密度が $0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $0.6 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。嵩密度が $0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 未満では充填性に劣り、例えば、リチウムイオン二次電池負極材料として用いた場合、単位容積当たりの充填量が低減し、結果として充放電容量が低下してしまう。なお、嵩密度の上限は、通常 $3.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 、特に $2.0 \text{g}/\text{cm}^3$ である。更に、本発明における酸化珪素粉末のFe, Al, Caといった金属不純物の合計量は $1000 \text{ppm}$ 以下、特に $800 \text{ppm}$ 以下であることが望ましい。金属不純物の合計量が $1000 \text{ppm}$ より多いと、

他元素との反応を阻害する場合がある。

【0009】本発明の酸化珪素粉末は、一般式  $\text{SiO}_x$  で表わされ、 $x$  の範囲は 0.9～1.8 である。 $x$  の範囲が 0.9 より小さいと、実質的に金属珪素が過剰になり、結晶質及び／又はブロック状になり、活性珪素が含まれなくなり、好ましくない。 $x$  の範囲が 1.8 より大きいと、実質的に二酸化珪素となり、活性珪素が含まれなくなり、好ましくない。より好ましくは、 $x$  の範囲は 0.9～1.6、更に好ましくは 0.9～1.3 である。

【0010】更に、本発明の高活性な酸化珪素粉末は、 $x$  線回折測定において、明瞭な回折線を有しないことが好ましい。 $x$  線回折測定において、明瞭な回折線を有すると、珪素の活性が著しく損なわれるので好ましくない。

【0011】上記物性の酸化珪素粉末は、例えば、二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を不活性ガスもしくは減圧下に 1100～1600℃ の温度に加熱して酸化珪素ガスを発生させ、該酸化珪素ガスを表面温度 200～400℃ に冷却した基体表面に析出させて酸化珪素粉末を析出させる方法によって製造することができる。

【0012】即ち、通常、粉体の平均粒子径が小さくなる程、比表面積が大きくなることは粉体業界に関わるものにとっては常識であり、本発明の酸化珪素のような平均粒子径が比較的大きいにも拘らず、比表面積が大きな粉体を製造することは非常に困難であった。そこで、本発明者は種々実験検討を行った結果、ある特定範囲の条件にて酸化珪素を製造することで、比表面積が大きい多孔質の酸化珪素塊が製造でき、この酸化珪素塊を粉砕することで、平均粒子径 0.1～1000  $\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 5～300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高活性な酸化珪素粉末が得られることを見出したものである。

【0013】この製造方法につき更に詳述すると、本発明の酸化珪素粉末の製造方法において、原料としては、二酸化珪素粉末とこれを還元する粉末との混合物を用いる。具体的な還元粉末としては、金属珪素化合物、炭素含有粉末などが挙げられるが、特に金属珪素粉末を用いたものが、①反応性を高める、②収率を高めるといった点で効果的であり、好ましく用いられる。なお、金属珪素粉末の種類については特に限定しないが、生成した酸化珪素粉末の純度を高める意味で、半導体グレード Si、セラミックスグレード Si、ケミカルグレード Si といった純度の高いものが好適に用いられる。

【0014】本発明では、上記混合原料粉末を反応室内において 1100～1600℃、好ましくは 1200～1500℃ の温度に加熱、保持し、酸化珪素ガスを生成させる。反応温度が 1100℃ 未満では、反応が進行し難く生産性が低下してしまうし、1600℃ を超えると、混合原料粉末が熔融して逆に反応性が低下したり、

炉材の選定が困難になるおそれがある。

【0015】一方、炉内雰囲気は不活性ガスもしくは減圧下であるが、熱力学的に減圧下の方が反応性が高く、低温反応が可能となるため、減圧下で行うことが望ましい。

【0016】この場合、上記反応室には、原料供給機構（フィーダー）にて、上記混合原料粉末を適宜間隔ごとに又は連続的に供給することができる。

【0017】上記反応室内で生成した酸化珪素ガスは、これを搬送管を介して析出室に供給する。

【0018】この場合、搬送管は、1000℃ を超え 1300℃ 以下、好ましくは 1100～1200℃ に加熱、保持する。ここで、搬送管を加熱する目的は、搬送管内壁への酸化珪素蒸気の析出防止であり、搬送管の温度が 1000℃ 以下では、酸化珪素蒸気が搬送管内壁に析出、付着し、運転上支障を生じ、安定的な連続運転ができなくなるおそれがある。逆に、1300℃ を超える温度に加熱しても、それ以上の効果は見られないばかりか、電力コストの上昇を招いてしまう。

【0019】上記析出室内には、冷媒により冷却された基体が配置され、この析出室内に導入された上記酸化珪素ガスがこの冷却基体に接触、冷却されることにより、この基体上に酸化珪素粉末が析出する。ここで、基体表面の温度は 200～400℃ に制御することが重要である。基体表面の温度が 200℃ 未満では、BET 比表面積が 300  $\text{m}^2/\text{g}$  より大きくなり、純度が低下し、逆に基体表面の温度が 400℃ より高いと、BET 比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  未満となり、活性が低下する。なお、基体表面温度による BET 比表面積の変化の原因については定かではないが、基体表面の温度を上げることにより、析出物表面の活性が高まり、その結果、融着により緻密化し、BET 比表面積が低下するものと推測される。また、基体表面の温度については、析出室内温度（析出室ヒーターにより加熱）及び冷媒の種類、流量の組み合わせにより制御される。基体表面の温度測定は、実際の運転では酸化珪素ガスが析出するため実測は困難である。従って、熱計算によっても概略温度は算出できるが、正確な温度を把握するためには、例えば、原料を仕込まない空状態運転で基体表面に熱電対を直接接触させて測定したり、市販の温度測定シールを基体表面に貼り付けて予め測定しておく方法が有効である。また、冷媒の種類については特に限定しないが、水、熱媒といった液体、空気、窒素といった気体はその目的によって使われる。また、基体の種類も特に限定しないが、加工性の点で SUS やモリブデン、タングステンといった高融点金属が好適に用いられる。

【0020】上記基体上に析出した酸化珪素粉末は、掻き取り等の適宜な手段により回収する。また、回収した酸化珪素粉末は、必要により適宜手段で粉砕し、所望の粒径とすることができる。

【0021】なお、本発明において、平均粒子径は、レーザー回折／散乱法により測定した値で、例えば島津製作所（株）製「SALD-3000」により測定した値である。

【0022】上記方法に用いる装置としては、例えば図1に示すような装置を用いることができる。ここで、図1において、1は反応炉であり、この反応炉1内にマッフル2が配設されている。このマッフル2内は反応室3となっており、この反応室3内に二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末4を収容する原料容器5が配設されている。また、マッフル2を取り囲むようにヒーター6が配設され、このヒーター6により蒸気混合原料粉末4が加熱されるようになっている。なお、7は断熱材である。

【0023】また、8はヒーター9が埋設された搬送管、10は析出槽であり、上記反応室3内で発生した酸化珪素ガスが上記搬送管8内を通過して上記析出槽10内の析出室11に導入される。この析出室11内には基体12が配設されている。この基体12内には冷媒通路が形成されており、冷媒導入管13より冷媒通路に供給された冷媒により上記基体12が冷却され、酸化珪素ガスがこの冷却基体12に接触、冷却されることにより、基体12上に酸化珪素粉末が析出するようになっている。なお、上記冷媒は、冷媒排出管14を通過して排出されるようになっており、また上記析出槽10内には、ヒーター15が配設されている。16は真空ポンプである。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0025】〔実施例1〕図1に示す連続製造装置を用いて酸化珪素粉末を製造した。原料は、二酸化珪素粉末（BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ ）とセラミックスグレード用金属珪素粉末（BET比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ ； $\text{Fe}=540\text{ppm}$ 、 $\text{Al}=800\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}=80\text{ppm}$ ）を等量モルの割合で混合した混合粉末であり、マッフルの容積が $6000\text{cm}^3$ の反応炉内に $200\text{g}$ 仕込んだ。次に、真空ポンプを用いて炉内を $0.1\text{Torr}$ 以下に減圧した後、ヒーターに通電し、 $1300^\circ\text{C}$ の温度に昇温、保持した。一方で、搬送管を $1100^\circ\text{C}$ に加熱、保持した。次に、析出室ヒーターに通電し、析出室内温度を $900^\circ\text{C}$ とし、同時にSUS製の基体（表面積 $200\text{cm}^2$ ）に水 $5.0\text{NL}/\text{min}$ 流入した。なお、この条件における基体表面温度は、予め原料を仕込まない空状態運転で温度測定シールを基体表面に貼り測定しており、約 $220^\circ\text{C}$ であった。上記運転を5時間行った結果、基体表面には黒色塊状の酸化珪素が析出していた。この塊状析出物を回収した後、ボールミルで5時間粉碎し、酸化珪素粉末を製造した。得られた酸化珪素粉末は、BET比表面積 $260\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.64\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{Fe}=300$

$\text{ppm}$ 、 $\text{Al}=220\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}=30\text{ppm}$ （合計量 $550\text{ppm}$ ）、一般式 $\text{SiO}_x$ （ $x=1.25$ ）で示される非晶質粉末であった。

【0026】次に、上記酸化珪素粉末 $10\text{g}$ を窒素中 $1100^\circ\text{C}$ に加熱、3時間保持して窒化珪素粉末を製造した。得られた窒化珪素粉末は、窒素含有量 $37.2\text{wt}\%$ の高反応率窒化珪素粉末であり、原料である酸化珪素粉末が非常に活性の高い粉末であることが確認された。

【0027】〔実施例2〕析出室内温度を $900^\circ\text{C}$ とし、同時にSUS製の基体（表面積 $200\text{cm}^2$ ）に水 $3.0\text{NL}/\text{min}$ 流入した以外は実施例1と同じ条件で、酸化珪素粉末及びこの酸化珪素粉末を原料とした窒化珪素粉末を製造した。なお、実施例1と同様の方法で基体表面の温度を測定した結果、基体表面温度は約 $350^\circ\text{C}$ であった。得られた酸化珪素粉末は、BET比表面積 $32\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $10.2\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{Fe}=320\text{ppm}$ 、 $\text{Al}=250\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}=30\text{ppm}$ （合計量 $600\text{ppm}$ ）、一般式 $\text{SiO}_x$ （ $x=1.05$ ）で示される非晶質粉末であった。一方、実施例1と同条件で窒化反応を行った結果、生成物は、窒素含有量 $36.3\text{wt}\%$ の高反応率窒化珪素粉末であった。

【0028】〔比較例1〕析出室内温度を $1100^\circ\text{C}$ とし、同時にSUS製の基体（表面積 $200\text{cm}^2$ ）に水 $3.0\text{NL}/\text{min}$ 流入した以外は実施例1と同じ条件で、酸化珪素粉末及びこの酸化珪素粉末を原料とした窒化珪素粉末を製造した。なお、実施例1と同様の方法で基体表面の温度を測定した結果、基体表面温度は約 $520^\circ\text{C}$ であった。得られた酸化珪素粉末は、BET比表面積 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $10.5\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{Fe}=370\text{ppm}$ 、 $\text{Al}=250\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}=30\text{ppm}$ （合計量 $650\text{ppm}$ ）、一般式 $\text{SiO}_x$ （ $x=0.85$ ）で示される非晶質粉末であった。一方、実施例1と同条件で窒化反応を行った結果、生成物は窒素含有量 $27.8\text{wt}\%$ の未反応物の多い窒化珪素粉末であった。

【0029】〔比較例2〕析出室内温度を $800^\circ\text{C}$ とし、同時にSUS製の基体（表面積 $200\text{cm}^2$ ）に水 $5.0\text{NL}/\text{min}$ 流入した以外は実施例1と同じ条件で、酸化珪素粉末及びこの酸化珪素粉末を原料とした窒化珪素粉末を製造した。なお、実施例1と同様の方法で基体表面の温度を測定した結果、基体表面温度は約 $160^\circ\text{C}$ であった。得られた酸化珪素粉末は、BET比表面積 $360\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.31\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{Fe}=270\text{ppm}$ 、 $\text{Al}=220\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}=30\text{ppm}$ （合計量 $520\text{ppm}$ ）、一般式 $\text{SiO}_x$ （ $x=1.38$ ）で示される非晶質粉末であった。一方、実施例1と同条件で窒化反応を行った結果、生成物は、窒素含有量 $29.6\text{wt}\%$ の未反応物の多い窒化珪素粉末であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の酸化珪素粉末は、高活性であり、かつハンドリング性、充填性に優れているため、他の元素と反応が容易であり、しかも工業的規模の生産にも十分耐えられるものである。

【図面の簡単な説明】

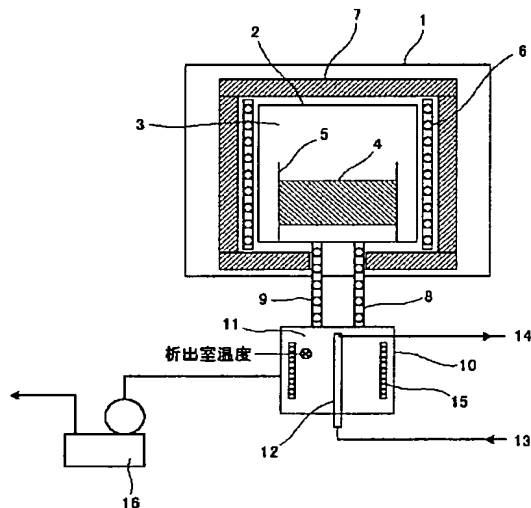
【図1】本発明の一実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 反応炉
- 2 マッフル
- 3 反応室
- 4 混合原料粉末

- 5 原料容器
- 6 ヒーター
- 7 断熱材
- 8 搬送管
- 9 ヒーター
- 10 析出槽
- 11 析出室
- 12 基体
- 13 冷媒導入管
- 14 冷媒排出管
- 15 ヒーター
- 16 真空ポンプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 荒又 幹夫  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内  
(72)発明者 福田 健  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA37 BA03  
4G072 AA24 BB05 DD02 DD03 DD04  
HH13  
5H050 AA19 BA17 CB02 DA03 FA17  
FA20 GA02 GA27 HA02 HA05  
HA07 HA08 HA10 HA13 HA14